

(19) RU (11) 2 075 800 (13) C1

(51) MINK⁶ H 01 M 10/34//H 01 M 4/86

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 95111962/07, 25.07.1995

(46) Дата публикации: 20.03.1997

(56) Ссылки: 1. Варылаев В.Н. и др. Химические источники тока. - М.: Высшая школа, 1990, с. 238. 2. Шалдаев В.С. и др. Комбинированная защита цинка в щелочных источниках тока. Защита металлов. 1992, т. 28, N 3, с. 516 - 519. 3. Патент США N 4925747, кл. Н 01 М 10/34, 1990. 4. Патент США N 4957827, кл. Н 01 М 10/24, 1990. 5. Патент США N 4929520, кл. Н 01 М 2/18, 1990.

- (71) Заявитель: Акционерное общество открытого типа "Сапфир"
- (72) Изобретатель: Свердлин И.А., Федоров А.А., Борисенко В.В., Гиндин Д.А., Вайлов А.М., Архипкин А.Н., Филиновский В.Ю., Белокопытов В.П.

0

 ∞

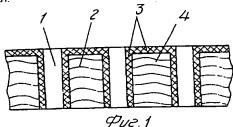
Ю

(73) Патентообладатель: Акционерное общество открытого типа "Сапфир"

(54) ГЕРМЕТИЧНЫЙ ЩЕЛОЧНОЙ ХИМИЧЕСКИЙ ИСТОЧНИК ТОКА

(57) Реферат:

Использование: электротехническая промышленность. Сущность изобретения: устройство содержит корпус с крышкой и уплотнительной прокладкой, разнополярные электроды, разделенные сепаратором и щелочной электролит. На дне корпуса в электрическом контакте с ним размещен электрод, имеющий вспомогательный пористость 62 - 85%, поры которого взаимопересекаются и имеют следующие размеры: крупные поры - 20 - 500 мкм с гидрофобной поверхностью и мелкие поры - 1 - 20 мкм с соотношением объемов крупных и 1,0 10,0. мелких пор вспомогательным электродом и основными электродами размещен гидрофобный слой, который может быть выполнен из поливинилтриметилсилана толщиной 0,1 - 0,5 мкм и может быть нанесен на поверхность вспомогательного электрода. Длительность работы повышается на 15 - 20%. З з.п.ф-лы, 2 ил





⁽¹⁹⁾ RU ⁽¹¹⁾ 2 075 800 ⁽¹³⁾ C1

(51) Int. CI.⁶ H 01 M 10/34//H 01 M 4/86

RUSSIAN AGENCY FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 95111962/07, 25.07.1995

(46) Date of publication: 20.03.1997

- (71) Applicant:
 Aktsionernoe obshchestvo otkrytogo tipa "Sapfir"
- (72) Inventor: Sverdlin I.A., Fedorov A.A., Borisenko V.V., Gindin D.A., Vajlov A.M., Arkhipkin A.N., Filinovskij V.Ju., Belokopytov V.P.
- (73) Proprietor: Aktsionernoe obshchestvo otkrytogo tipa "Sapfir"

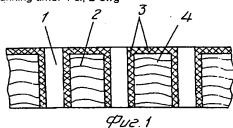
(54) SEALED ALKALINE CHEMICAL SOURCE OF ELECTRIC ENERGY

(57) Abstract:

FIELD: electric power SUBSTANCE: the device has a container with a cover and sealing gasket, electrodes of opposite polarity divided by a separator, and alkaline electrolyte. An auxiliary electrode, having a porosity of 62 to 85% is placed on the container bottom in an electrical contact with it, the pores of the auxiliary electrode intersect and have the following dimensions: large pores - 20 to 500 um with a hydrophobic surface, and small pores - 1 to 20 um, the relation between the volumes of large and small pores being within 1.0 to 10.0. A hydrophobic layer is positioned between the auxiliary electrode and main electrodes, it may be made of

polyvinyltrimethylsilane, 0.1 to 0.5 um thick, and may be applied onto the surface of the auxiliary electrode. The running time increases by 15 to 20%. EFFECT: enhanced running time. 4 cl, 2 dwg

 ∞



-2-

Изобретение относится к области электротехники и может быть использовано при производстве первичных и перезаряжаемых щелочных герметичных химических источников тока.

Известен химический источник тока, содержащий корпус, крышку, уплотнительную прокладку, катод, анод из амальгамированного цинкового порошка, сепаратор, щелочной электролит. Амальгамирование цинкового порошка производится с целью снижения скорости выделения водорода на цинке при хранении и работе источника тока [1]

К недостаткам его конструкции следует отнести наличие токсичной ртути в цинковом порошке.

Известны химические источники тока, в которых снижение скорости выделения водорода на цинковом порошке осуществляется введением в состав анода свинца, кадмия и других металлов, а также введением в электролит ингибиторов коррозии цинка, замедляющих скорость выделения водорода [2]

К недостаткам этих способов следует отнести их малую эффективность и непродолжительный срок службы добавок, что затрудняет использование источников тока в режиме перезарядки.

Наиболее близким к заявляемому является первичный или перезаряжаемый герметичный химический источник тока с катодом из диоксида марганца и цинковым анодом, содержащий вспомогательный олектродный материал из пористого субстрата и катализатора для поглощения водорода в присутствии щелочного электролита [3]

Вспомогательный электродный материал и катод находятся в тесном физическом контакте друг с другом так, что реальное электрическое сопротивление между ними OTCVTCTRVET В таком источнике выделяющийся водород поглощается вспомогательным электродным материалом в присутствии щелочного электролита, который его частично смачивает. В качестве основы вспомогательного электрода используются углерод, графит и металл, а в качестве катализатора углерод и каталитически активные металлы, соли свинца, никеля, титана, лантана, хрома, тантала и сплавы, содержащие эти металлы, а также благородные металлы платина, палладий, рутений, родий, иридий, осмий и серебро. Могут также использоваться сплавы никеля с титаном. Материал или вспомогательного электрода смешивается с диоксидом марганца или представляет из самостоятельный электрод, находящийся в контакте с катодом [3] Катализатор может быть включен металлический экран, расположенный снаружи сепаратора со стороны катода [4] а также может располагаться между секциями катода и иметь вид тканевой прокладки с никелевыми волокнами [5]

0

К недостаткам такой конструкции следует отнести пониженный ресурс работы изделия. Снижение ресурса работы источника тока связано с тем, что степень поглощения выделяющегося на цинке водорода катализатором не превышает 20 - 25% а "дожигания" водорода на пористом субстрате

практически не происходит, так как в этой конструкции затруднены встречные транспортные потоки водорода и ионов гидроксила вследствие гидрофильности поверхности катализатора - вспомогательного электродного материала. В результате водород будет накапливаться в источнике и разрушать электроды, а электролит будет обедняться по воде. Кроме того, тесный контакт физический вспомогательного материала с катодом в электродного значительной мере снижает активную поверхность катализатора.

Задачей изобретения является разработка конструкции щелочного гермерического химического источника тока, позволяющей повысить продолжительность его работы в аппаратуре на 15 20%

Указанный технический результат достигается тем, что в герметичном щелочном химическом источнике тока, содержащем корпус, крышку, уплотнительную прокладку, анод, катод, электролит, сепаратор, вспомогательный электрод из прокладку, пористого материала, расположенный на дне корпуса, между вспомогательным электродом и основными электродами источника тока размещен гидрофобный противоположная поверхность вспомогательного электрода находится в электрическом контакте С корпусом, пористость вспомогательного электрода составляет 62 85% а его структура представляет собой взаимопересекающиеся "крупные" и "мелкие" поры, причем размер "крупных" пор составляет 20 500 мкм, а "мелких" 1 20 мкм и поверхность "крупных" пор гидрофобна.

Соотношение объемов "крулных" "мелких" пор составляет 1.0 10,0. Гидрофобный слой может наноситься на поверхность вспомогательного электрода и выполняться, например, поливинилтриметилсилана. В этом случае "дожигание" происходит водорода, находящегося в источнике тока, даже при давлении ниже 20 ати, а степень снижения уровня давления достигает 80% Разложившаяся в источнике тока на водород и кислород вода вновь регенерируется, поддерживая в нем заданную концентрацию электролита.

На фиг. 1 схематически изображен поперечный разрез вспомогательного электрода.

Он состоит из пористого материала, например никеля Ренея с никелевым порошком, спеченным с порообразующим веществом (поз.4), с "крупными" (поз. 1) и "мелкими" (поз.2) порами. Внутренняя поверхность "крупных" пор и одна из сторон плоской поверхности покрыты гидрофобным слоем (поз.3).

На фиг. 2 представлен характер изменения тока от потенциала (прототип - кр.1, предлагаемая схема кр.2).

Механизм работы предлагаемого вспомогательного электрода следующий. "Мелкие" поры (фиг.1, поз.2) заполнены электролитом, так как поверхность их остается гидрофильной. Через "крупные" поры (фиг.1, поз.1) двигается выделившийся в источнике тока водород. Так как поверхность, обращенная к основным электродам, и "крупных" пор гидрофобизирована (рис.1,

поз.3), то на ней присутствует тонкая (0,1 0,2 мкм) пленка электролита, подпитываемая электролитом из "мелких" пор. Водород диффундирует к поверхности "крупных" пор. Таким образом, осуществляется транспортный поток водорода к ионам гидроксила. Процесс "дожигания" водорода описывается уравнением:

$$H_2 + 20H^- - 2\bar{e} \rightarrow 2H_20$$
 (1)

и постадийно:

 H_2 (газ) $_{-}$ \to H_2 (растворенный в электролите) $_{-}$ \to диффузия к поверхности вспомогательного электрода -L диссоциативная адсорбция водорода на поверхности электрода (H_2 +2 Me_{-} \to 2 MeH_{-} \to ионизация атомарного водорода $(2MeH_{-}$ 2 e_{-} \to 2 $Me+2H_{-}$ \to далее по

уравнению (1).
Одновременно на катоде, например, из диоксида марганца идет процесс:

$$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \bar{\text{e}} \longrightarrow \text{MnOOH} + \text{OH}^-$$
 (2).

Таким образом, идет восстановление Mn $^{4+}$ до Mn $^{3+}$.

Суммарная реакция:

 $3H_2+2MnO_2 \rightarrow 2MnOOH+2H_2O$ (3).

Естественно, что скорость процесса "дожигания" водорода тем выше, чем больше величина диффузионного потока водорода к поверхности электрода, так как по первому закону Фика:

ону Фика:
$$Q_{H_2} = \frac{A \times C}{A}$$
, где

іде $\mathbf{Q}_{\mathbf{H}_{\mathbf{Z}}}$ поток, D коэффициент диффузии,

 ${f c}_{{f H}_{{f 2}}}$ концентрация, ${f \Delta}$ - толщина пленки

электролита.

Увеличению $\mathbf{Q}_{\mathbf{H}_{\mathbf{Z}}}$ способствует повышение

давления водорода:
$$C_{H_2} = f(P_{H_2})$$
 і

уменьшение толщины пленки электролита. При предложенной конструкции химического источника тока со вспомогательным электродом и отмеченными выше особенностями величина диффузионного потока водорода и его "дожигание" на несколько порядков

превышают Q диффузии при использовании

давлений водорода вплоть до 300 400 ати (испытания на стенде) или при вращении дискового электрода вплоть до 20000 об/мин.

Испытания химических источников тока, собранных по схеме со вспомогательным электродным материалом [3] и по предлагаемой схеме, показали, что при их разряде (заряде) давление внутри источника в первом случае поддерживается на уровне 60 65 ати, а во втором в пределах абсолютной чувствительности метода, составляющей 10 ати.

Продолжительность разряда на нагрузку 15 Ом с 1,52 до 1,0 В в первом случае составила 9 час, а во втором около 11 часов.

Описанный выше механизм работы вспомогательного электрода в предложенной конструкции химического источника тока и полученные результаты испытаний изделий подтверждаются электрохимическими исследованиями. Как видно на фиг. 2, в кислородной области потенциалов в случае вспомогательного электрода по схеме [3] водород не "горит", а во втором случае (по предлагаемой схеме) полностью сгорает (регенерирует в воду).

Формула изобретения:

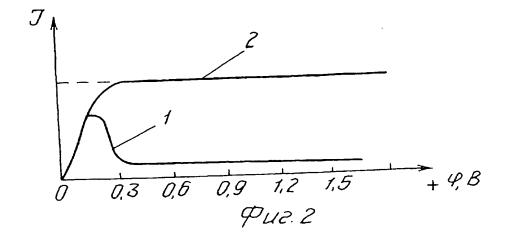
- 1. Герметичный щелочной химический источник тока, содержащий корпус, крышку, уплотнительную прокладку, анод, катод, электролит, сепаратор, вспомогательный пористого материала, электрод из корпуса, расположенный на дне отличающийся что тем. между вспомогательным электродом и основными электродами источника тока размещен гидрофобный слой, противоположная поверхность вспомогательного электрода находится в электрическом контакте с пористость вспомогательного электрода составляет 62 85% а его структура представляет собой взаимопересекающиеся крупные и мелкие поры, причем размер крупных пор составляет 20 500 мкм, а мелких 1 20 мкм и поверхность крупных пор гидрофобна.
- 2. Источник тока по п. 1, отличающийся тем, что гидрофобный слой выполнен из поливинилтриметилсилана толщиной 0,1 0,5
- 3. Источник тока по п. 1, отличающийся тем, что гидрофобный слой нанесен на поверхность вспомогательного электрода.
- 4. Источник тока по п. 1, отличающийся тем, что соотношение объемов крупных и мелких пор составляет 1,0 10,0.

55

50

25

60



C 1

R □

-5-